

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 6 日
Date of Application:

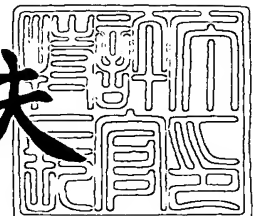
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 2 2 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 2 2 1 2]

出 願 人 株式会社デンソー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 N-78850

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/409

【発明の名称】 ガスセンサ素子の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 岩田 淳

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

 【識別番号】 100079142

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110700

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0105519

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスセンサ素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 先端部が有底、該先端部と反対側の基端部が開口した円筒型で略コップ形状の固体電解質体と、該固体電解質体の表面に設けた電極と、上記電極の表面を覆う多孔質の保護層とを有するガスセンサ素子を製造するに当たり

上記固体電解質体の電極形成面に電極を形成し、

次いで上記固体電解質体における保護層形成面の径測定位置 A において上記固体電解質体の径 R を測定し、

上記保護層形成面に対しプラズマ溶射装置を用いて熔融した保護層用材料を吹き付けて保護層を形成し、

上記径測定位置 A における法線と上記保護層表面との交点 B において上記保護層を含めた上記固体電解質体の径 S を測定し、

S と R との差を上記保護層の厚みとみなして、該厚みに基づいて上記プラズマ溶射装置における上記保護層用材料の吹き付け量を制御することにより所望の厚みを備えた上記保護層を形成することを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 2】 先端部が有底、該先端部と反対側の基端部が開口した円筒型で略コップ形状の固体電解質体と、該固体電解質体の表面に設けた電極と、上記電極の表面を覆う多孔質の保護層とを有するガスセンサ素子を製造するに当たり

上記固体電解質体の電極形成面に電極を形成し、

次いで上記基端部と上記先端部とを結ぶ軸方向を中心軸として上記固体電解質体を回転させつつ、上記固体電解質体における保護層形成面上の外周円 C に沿って選択した複数の径測定位置 D 1, D 2 . . . においてそれぞれ上記固体電解質体の径 T 1, T 2 . . . を測定し、

上記保護層形成面に対しプラズマ溶射装置を用いて熔融した保護層用材料を吹き付けて保護層を形成し、

上記各径測定位置 D 1, D 2 . . . における法線と上記保護層表面との交点 E

1, E2・・・において上記保護層を含めた上記固体電解質体の径U1, U2・・・を測定し,

各径測定位置の径と対応する各交点の径との差の平均を上記保護層の厚みとみなして, 該厚みに基づいて上記プラズマ溶射装置における上記保護層用材料の吹き付け量を制御することにより所望の厚みを備えた上記保護層を形成することを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は, 固体電解質体とその表面に設けた電極, 該電極及び上記固体電解質体の表面を覆う保護層とを有するガスセンサ素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

被測定ガス中の酸素濃度など, ガス濃度測定に用いるガスセンサ素子として, 先端部が有底, 該先端部と反対側の基端部が開口した円筒型で略コップ形状の固体電解質体と, 該固体電解質体の表面に設けた電極と, 上記固体電解質体及び上記電極の表面を覆う多孔質の保護層とを備えた構成が知られている。

【0003】

上記ガスセンサ素子の保護層は, 被測定ガス中の被毒物質などから電極や固体電解質体を保護する機能を備えると共に, 測定対象となる被測定ガスを電極の表面にある程度の時間滞留させ, 測定対象となる被測定ガスが電極表面で反応する時間を稼ぐ機能を備える。

そのため, 上記保護層の性能が電極表面におけるガス交換に与える影響は大きく, ガスセンサ素子における応答性決定に重要な役割を果たし, 保護層の品質や特性を一定に保持できる製造方法はガスセンサ素子の応答性ばらつきを抑制するために重要である。

【0004】

従来, ガスセンサ素子の応答性ばらつきを抑制するために, 例えば特開2001-124725号に示す製造方法が提案されている。

この製造方法では、保護層形成工程の前後におけるガスセンサ素子の重量変化と保護層形成に利用するプラズマ溶射時間から、単位時間当たりの溶射量を求め、単位時間当たりの溶射量が所定の範囲内に収まるようにプラズマ溶射の出力を制御して、ガスセンサ素子の応答性ばらつきを抑制している。

【0005】

【特許文献1】

特開 2001-124725 号公報

【0006】

【解決しようとする課題】

しかしながら、固体電解質体の表面は凹凸面であり（後述する図8、図9に凹凸面の状態を分かりやすく誇張して記載した）、従って固体電解質体表面に形成した電極の表面も、固体電解質体表面の凹凸面を反映した凹凸面を備える。

そのため、上記従来技術に記載した保護層の厚み制御方法では、固体電解質体や電極の表面にある凹凸面に対応することが難しく、保護層の厚みばらつきの抑制が不十分であった。

【0007】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、応答性ばらつきの少ないガスセンサ素子の製造方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題の解決手段】

第1の発明は、先端部が有底、該先端部と反対側の基端部が開口した円筒型で略コップ形状の固体電解質体と、該固体電解質体の表面に設けた電極と、上記電極の表面を覆う多孔質の保護層とを有するガスセンサ素子を製造するに当たり、

上記固体電解質体の電極形成面に電極を形成し、

次いで上記固体電解質体における保護層形成面の径測定位置Aにおいて上記固体電解質体の径Rを測定し、

上記保護層形成面に対しプラズマ溶射装置を用いて熔融した保護層用材料を吹き付けて保護層を形成し、

上記径測定位置Aにおける法線と上記保護層表面との交点Bにおいて上記保護

層を含めた上記固体電解質体の径 S を測定し、

S と R との差を上記保護層の厚みとみなして、該厚みに基づいて上記プラズマ溶射装置における上記保護層用材料の吹き付け量を制御することにより所望の厚みを備えた上記保護層を形成することを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある（請求項 1）。

【0009】

第 1 の発明にかかるガスセンサ素子は、後述する実施例 1 に示すごとく、略コップ形状の固体電解質体の電極形成面に電極を形成し、該電極を含む保護層形成面に保護層をプラズマ溶射によって形成することで製造する。

このプラズマ溶射の際に、保護層形成面より適宜選択した任意の 1 点である径測定位置 A で固体電解質体の径 R を測定する（後述する図 3 参照）。

その後、プラズマ溶射装置を用いて保護層用材料を吹き付けて保護層を形成するが、その際に保護層表面で径測定位置 A からの法線と交わる交点 B で保護層を含めた固体電解質体の径 S を測定する（後述する図 4 参照）。

よって、 R と S との差が径測定位置 A 及び交点 B における保護層の厚みとなる。

【0010】

第 1 の発明においては、上記厚みを保護層の代表的な厚みとみなして、プラズマ溶射装置における保護層用材料の吹き付け量を制御する。これにより、任意の厚みのプラズマ溶射された保護層を得ることができる。

そして、第 1 の発明は従来技術と異なり保護層の代表的な厚みを直接測定して吹き付け量を制御するため、所望の厚みを備えた保護層を容易に得ることができる。従って、保護層の厚み制御がより容易となり、第 1 の発明にかかる方法にて製造したガスセンサ素子は互いに保護層厚みのばらつきが小さくなる。

【0011】

第 2 の発明は、先端部が有底、該先端部と反対側の基端部が開口した円筒型で略コップ形状の固体電解質体と、該固体電解質体の表面に設けた電極と、上記電極の表面を覆う多孔質の保護層とを有するガスセンサ素子を製造するに当たり、上記固体電解質体の電極形成面に電極を形成し、

次いで上記基端部と上記先端部とを結ぶ軸方向を中心軸として上記固体電解質体を回転させつつ、上記固体電解質体における保護層形成面上の外周円Cに沿って選択した複数の径測定位置D1、D2・・・においてそれぞれ上記固体電解質体の径T1、T2・・・を測定し、

上記保護層形成面に対しプラズマ溶射装置を用いて溶融した保護層用材料を吹き付けて保護層を形成し、

上記各径測定位置D1、D2・・・における法線と上記保護層表面との交点E1、E2・・・において上記保護層を含めた上記固体電解質体の径U1、U2・・・を測定し、

各径測定位置の径と対応する各交点の径との差の平均を上記保護層の厚みとみなして、該厚みに基づいて上記プラズマ溶射装置における上記保護層用材料の吹き付け量を制御することにより所望の厚みを備えた上記保護層を形成することを特徴とするガスセンサ素子の製造方法である（請求項2）。

【0012】

第2の発明におけるプラズマ溶射の際に、保護層形成面の任意の外周円Cに沿って複数の径測定位置D1、D2・・・で固体電解質体の径T1、T2・・・を測定する（後述する図8参照）。

ここに外周円Cとは、固体電解質体の先端部から基端部を貫く中心軸に対する垂直な面と固体電解質体の側面との交線であり、通常は略円形である。

その後、保護層を形成し、保護層の表面で径測定位置D1、D2・・・からの法線と交わる交点E1、E2・・・で保護層を含めた固体電解質体の径U1、U2・・・を測定する（後述する図9参照）。

よって、T1とU1、T2とU2などの差が各径測定位置における保護層の厚みとなる。

【0013】

第2の発明においては、各径測定位置における厚みを平均し、その平均値を保護層の代表的な厚みとみなして、プラズマ溶射装置における保護層用材料の吹き付け量を制御する。これにより、任意の厚みのプラズマ溶射された保護層を得ることができる。

そして、第2の発明は従来技術と異なり保護層の代表的な厚みを直接測定して吹き付け量を制御するため、所望の厚みを備えた保護層を容易に得ることができる。従って、保護層の厚み制御がより容易となり、第2の発明にかかる方法にて製造したガスセンサ素子は互いに保護層厚みのばらつきが小さくなる。

【0014】

更に第2の発明では、固体電解質体を回転しつつ径の測定を行うため、効率よく多数の径測定位置で保護層の厚みを測定することが可能となる。

径測定位置を増やせば増やすほど、保護層の厚みをより正確に測定できるため、特に電極表面や固体電解質体の表面に大きな凹凸があるような場合でも、所望のばらつきの小さい厚みの保護層を備えたガスセンサ素子を製造することができる（後述する実施例3は径測定位置を180点とした例である）。

【0015】

以上、第1及び第2の発明によれば、応答性ばらつきの少ないガスセンサ素子の製造方法を提供することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

第1及び第2の発明にかかるガスセンサ素子において、固体電解質体は通常知られた酸素イオン導電性のジルコニアセラミック、電極はPtなどを含有する貴金属電極材料などで構成することができる。

上記保護層は、被測定ガス中の被毒物質などから電極や固体電解質体を保護する機能を備えると共に、測定対象となる被測定ガスを電極の表面にある程度の時間、滞留させ、測定対象となる被測定ガスが電極表面で反応する時間を稼ぐ機能を備え、任意の無機材料から構成することができる。例えば $MgO \cdot Al_2O_3$ などのスピネルを用いることができる。

【0017】

また、上記プラズマ溶射はプラズマガンから発する高温のプラズマ炎中に保護層用材料を投入し、プラズマ炎によって溶融させて固体電解質体の保護層形成面に吹き付けることにより実現できる。その後、溶融した保護層用材料が固化して保護層となる。

【0018】**【実施例】**

以下に、図面を用いて本発明の実施例について説明する。

(実施例1)

本例では、図1に示すごとく、先端部101が有底、該先端部101と反対側の基端部102が開口した円筒型で略コップ形状の固体電解質体10と、該固体電解質体10の表面に設けた電極11と、上記電極11の表面を覆う多孔質の保護層12とを有するガスセンサ素子1の製造方法について説明する。

【0019】

すなわち、上記固体電解質体10の電極形成面に電極11を形成し、次いで図3に示すごとく、上記固体電解質体10における保護層形成面120の径測定位置Aにおいて上記固体電解質体10の径Rを測定する。

図2に示すごとく、上記保護層形成面120に対しプラズマ溶射装置2を用いて熔融した保護層用材料230を吹き付けて保護層12を形成する。

図4に示すごとく、上記径測定位置Aにおける法線と上記保護層12の表面との交点Bにおいて上記保護層12を含めた上記固体電解質体10の径Sを測定する。

なお、図3、図4における固体電解質体10などの表面は平らに記載したが、実際は細かい凹凸が存在する。

【0020】

そして、SとRとの差を上記保護層12の厚みとみなして、該厚みに基づいて上記プラズマ溶射装置2における上記保護層用材料230の吹き付け量を制御することにより所望の厚みを備えた上記保護層12を形成する。

【0021】

以下詳細に説明する。

本例にかかるガスセンサ素子1は、図1に示すごとく、先端部101が有底、先端部101と反対側の基端部102が開口した円筒型で略コップ形状の固体電解質体10と、固体電解質体10の表面に設けた電極11と、電極11の表面を覆う多孔質の保護層12とを有し、固体電解質体10の内部は基端部102より

基準ガスを導入する基準ガス室 100 を有し、基準ガス室 100 の内側面に内部電極 15 がある。

【0022】

本例のガスセンサ素子 1 は、電極 11 と内部電極 15 との間に電圧を印加することで、素子外部の被測定ガス中の酸素濃度を測定することができる。

また図示は略したが、基準ガス室 100 には棒状のセラミックヒータが設置され、固体電解質体 10 は電極 11、内部電極 15 と電氣的に導通し各電極 11、15 に電圧を印加し、出力を取り出すためのリード部が設けてある。

【0023】

次に本例にかかるガスセンサ素子 1 の製造方法について説明する。

まず、ジルコニアやイットリアなどを含む粉末材料からジルコニアセラミックよりなる固体電解質体 10 を作製する。

次いで、固体電解質体 10 の表面における電極形成面に対し電極 11 を形成する。電極 11 形成の際に内側電極 15 やリード部（図示略）も共に形成し、また形成方法としては、無電解メッキや電解メッキ、真空蒸着、化学蒸着を利用することができる。他に、電極用の金属材料を含む金属塩を電極形成面に塗布し、その後加熱して電極用の金属材料を分解付着させて電極となす方法がある。

【0024】

次いで、上記電極 11 を覆う多孔質の保護層 12 を、図 2 に示すごときプラズマ溶射装置 2 を用いて、保護層用材料 230 を保護層形成面 120 にプラズマ溶射することで形成する。

ここでプラズマ溶射はプラズマガン 21 を用いて実現する。プラズマガン 21 は陰極である中心電極と陽極からなるノズルとの間に高電圧を印加し、両電極間に 20～30 kW のプラズマ電力を保持した状態でアークを発生させ、その後方から Ar ガスなどからなる作動ガスを供給し、プラズマ状態となす。プラズマ状態となったガスは体積膨張を起こしてノズル出口 210 から高温・高速のプラズマジェット 22 となって噴出する。

【0025】

そして、保護層用材料 230 となる耐熱金属酸化物（本例ではスピネル）を供

給装置 23 からノズル出口 210 から発するプラズマジェット 22 に対して投入し、この保護層用材料 230 を溶融・加速させてターゲットとなる固体電解質体 10 の保護層形成面 120 に連続的に衝突させる。

このとき、固体電解質体 10 は回転可能な治具 19 に取り付けて、治具 19 ごと回転させながらプラズマガン 21 を矢線 25 方向に移動させ、保護層形成面 120 全体に溶融した保護層用材料 230 を付着させる。

なお、プラズマガン 21 や供給装置 23 の動作は制御装置 24 によって制御する。

【0026】

次に、上記保護層 12 を所定の厚みに制御する方法について説明する。

図 3、図 5 に示すごとく、固体電解質体 10 の保護層形成面 120 における径測定位置 A において固体電解質体 10 の径 R を、レーザー変位計 26 を用いて測定する。

レーザー変位計 26 は、平行走査されたレーザービーム 260 を固体電解質体 10 の径測定位置 A に照射し、該照射によって形成されたライン状の光点の位置を二次元的に計測することで径 R を測定する。レーザー変位計 26 による径 R の測定値は制御装置 24 に送信する。

【0027】

その後、上述したようにプラズマ溶射装置 2 を用いて固体電解質体 10 に保護層 12 を形成する。

続いて、図 4、図 5 に示すごとく、保護層 12 の表面で径測定位置 A の法線と交わる交点 B において、上記保護層 12 を含めた固体電解質体 10 の径 S をレーザー変位計 26 で測定する。径 S の測定値は制御装置 24 に送信する。

【0028】

制御装置 24 において $S - R$ の差を求め、この値が基準値よりも小さい場合は保護層 12 の厚みが所望の厚みに達していないとして、プラズマガン 21 や供給装置 23 を制御して、プラズマジェット 22 に投入する保護層用材料 230 の量を増やし、溶射量を増大させる。

反対に $S - R$ の差が基準値よりも大きい場合は、保護層 12 が所定の厚み以上

に厚くなったとして、プラズマジェット 22 に投入する保護層用材料 230 の量を減らすよう、プラズマガン 21 や供給装置 23 を制御する。

【0029】

このように、本例は連続的に多数のガスセンサ素子 1 を製造するに当たり、1 つ前に製造したガスセンサ素子 1 の径測定位置 A 及び交点 B における保護層 12 の厚みを参照して溶射する保護層用材料 230 の量を増減させる。

すなわち本例では、1 点の径測定位置 A 及び B における保護層 12 の厚みを、保護層 12 全体の厚みと見なして制御を行っているが、径測定位置 A 及び交点 B は多数のガスセンサ素子からランダムに選び出されているため、本例によれば保護層 12 の厚みのばらつきが少ないガスセンサ素子 1 を製造することができる。

以上、本例の発明によれば、応答性ばらつきの少ないガスセンサ素子の製造方法を提供することができる。

【0030】

また、図 3、図 4 に示すように、径測定位置 A を、ガスセンサ素子先端部 101 の突端 105 から中心軸 G に沿った距離 t が等しくなるように各ガスセンサ素子 1 において選択することができる。

保護層形成面 120 において突端 105 から等しい距離となる場所は、溶射の条件が略同一となり、各ガスセンサ素子 1 において距離 t の異なる他の位置から径測定位置 A を採用する場合に比べて、より保護層 12 の厚みをばらつき少なく揃えることができる。

【0031】

(実施例 2)

本例は、ガスセンサ素子の製造時に実施例 1 や後述する実施例 3 に示すように径を測定しつつ固体電解質体に保護層を形成するための保護層形成装置について説明する。

図 6 に示すごとく、保護層形成装置 5 は、ローディング装置 501 とプラズマ溶射装置 502 とよりなる。ローディング装置 501 において、固体電解質体 10 をプラズマ溶射装置 502 に供給し、またプラズマ溶射装置 502 から保護層が形成された固体電解質体 10 を回収する。

【0032】

上記ローディング装置 501 は、固体電解質体 10 を搭載したパレット 190 を移送するパレット移送装置 51、パレット 190 から固体電解質体 10 をインデックステーブル 52 に移送する、または保護層が形成された固体電解質体 10 をインデックステーブル 52 から回収するロボットアーム 512 と、インデックステーブル 52 とプラズマ溶射装置 502 との間で固体電解質体 10 を移送する移し替えローダー 54 と、2 台のレーザー変位計 531、532 とを有する。

一方のレーザー変位計 531 は保護層が未形成の状態で径測定位置における固体電解質体 10 の径を測定し、他方のレーザー変位計 532 は保護層が形成された固体電解質体 10 の径測定位置における径を測定する。

【0033】

プラズマ溶射装置 502 は、集塵口 550 を有する防音ボックス 55 内に設けたプラズマガン 21、該プラズマガン用架台 551、保護層用材料をプラズマガン 21 に供給する供給装置 23、固体電解質体 10 を治具 19 と共にセットするインデックステーブル 56 よりなる。また、防音ボックス 55 の外にプラズマガン 21 及び供給装置 23 を制御する制御装置 24 を設置する。

【0034】

インデックステーブル 56 は図面の紙面垂直方向に設置された円盤で、図面下方向を向くように治具 19 を取り付けた固体電解質体 10 を固定する。また、インデックステーブル 56 の回転方向は図面左から右へ向かう矢線 k3 の方向となる。また、ローディング装置 501 内のレーザー変位計 531、532 はプラズマ溶射装置 502 におけるプラズマガン 21 及び供給装置 23 に対する制御装置 24 へ検出値を送出するよう構成する。

【0035】

次に、上記保護層形成装置 5 の動作について説明する。

パレット移送装置 51 におけるパレット投入部 511 に保護層未形成の固体電解質体 11 を所定数積載したパレット 190 を投入する。上記パレット 190 は矢線 k4 の方向に沿ってロボットアーム 512 の位置までパレット移送装置 51 によって移送される。

【0036】

ロボットアーム 512 によってパレット 190 から保護層未形成の固体電解質体 11 がインデックステーブル 52 に供給される。

上記インデックステーブル 52 は図面において反時計回りに矢線 k1 の方向に回転し、符合 521 ～ 526 にかかる場所に固体電解質体 10 を保持するホルダー 191 を有する。

ロボットアーム 512 による固体電解質体 10 の供給は、符合 521 の場所にある空のホルダー 191 に対し行われる。

【0037】

プラズマ溶射装置 502 でプラズマ溶射を終えて保護層が形成された固体電解質体 11 がインデックステーブル 52 上にある場合は、上記保護層未形成の固体電解質体 11 のインデックステーブル 52 への供給と共に保護層が形成された固体電解質体 10 が回収され、保護層未形成の固体電解質体 10 と入れ替えてパレット 190 に積載される。そして、保護層が形成された固体電解質 10 でパレット 190 が満たされた後は、該パレット 190 はパレット移送装置 51 によって矢線 k5 に沿って移送され、パレット排出部 513 よりローディング装置 501 の外部へ導出される。

【0038】

インデックステーブル 52 が回転し、固体電解質体 10 を備えたホルダー 191 は符合 522 にかかる場所に移動する。ここでキャップ 192 をホルダー 191 に嵌める。なお、ホルダー 191 にキャップ 192 を嵌めることで実施例 1 に記載した治具 19 となる。

【0039】

次に、インデックステーブル 52 の符合 523 にかかる場所で、上記治具 19 ごと固体電解質体 10 を移し替えローダー 54 を利用してプラズマ溶射装置 502 に送り出す。

保護層が形成された固体電解質体 10 がプラズマ溶射装置 502 にある場合は、保護層未形成の固体電解質体 10 の送出と同時にプラズマ溶射装置 502 において保護層が形成された固体電解質体 10 を治具 19 ごとインデックステーブル

52に戻す。

すなわち、符合523にかかる場所で保護層未形成の固体電解質体10と保護層が形成された固体電解質体10とが入れ替わる。

【0040】

インデックステーブル52が回転し、符合524の場所を経由して、符合525の場所に保護層が形成された固体電解質体10が移動する。ここで治具19のキャップ192を取り外す。

更にインデックステーブル52が回転して、符合526の場所を経由して符合521の場所に保護層が形成された固体電解質体10が移送される。ここにおいて、ロボットアーム512は、保護層が形成された固体電解質体10をホルダー191から回収して前述したようにパレット190に積載する。

【0041】

ところで、上記インデックステーブル52から移し替えローダー54によって治具19と共に保護層未形成の固体電解質体10がプラズマ溶射装置502におけるインデックステーブル56にセットされる。

その後、インデックステーブル56が回転し、保護層未形成の固体電解質体10がプラズマガン21の近傍に移送される。ここで実施例1に記載したようにプラズマ溶射を行って、保護層を固体電解質体10に形成する。

なお、プラズマガン用架台551は矢線k2の方向に移動可能に構成され、固体電解質体10に対する保護層の溶射形成を容易とする。

【0042】

保護層が形成された固体電解質体10は治具19と共にインデックステーブル56を回転させることで、移し替えローダー54近傍に戻される。前述したごとく、ここにおいて保護層が形成された固体電解質体10はインデックステーブル52に戻される。

【0043】

次に、径測定について説明する。

保護層未形成の固体電解質体10に対し、レーザー変位装置532を用いて径測定位置A（実施例1及び図3参照）における固体電解質体10の径Rを測定す

る。

また、保護層が形成された固体電解質体 10 の径測定位置 B（実施例 1 及び図 4 参照）における径 S の測定は、保護層が形成された固体電解質体 10 を移し替えローダー 54 において保持している間に行う。

これらの測定値は制御装置 24 に送出され、ここで S-R を算出し、この値に基づいてプラズマガン 21 や供給装置 23 を制御する。これにより、連続的に固体電解質体 10 に保護層を形成する際は、1 つ前に形成した保護層の厚みに基づいて制御されたプラズマガン 21 等によって所定の厚みの保護層を形成することができる。

【0044】

（実施例 3）

本例は 180 箇所の径測定位置で径を測定し、該測定値に基づいてプラズマ溶射装置の制御装置や供給装置を制御して保護層を形成する方法について説明する。なお、本例の保護層形成に使用する保護層形成装置は実施例 2 に記載した装置を使用する。

【0045】

本例は、図 7、図 8 に示すごとく固体電解質体 10 において外周円 C の周上に D1、D2・・・D90・・・D180 と 1° 間隔で径測定位置を配置し、各径測定位置において径 T1、T2・・・T90・・・T180 を測定する。

【0046】

図 8 に示すごとく、表面に凹凸のある保護層未形成の固体電解質体 10 を矢線 M1-M2 を結ぶ方向からレーザー変位計を用い、径測定位置 D1 において径 T1 を測定する。

次いで固体電解質体 10 を矢線 K8 の方向に 1° 回転させて矢線 M1-M2 を結ぶ方向に径測定位置 D2 を一致させ、径 T2 を測定する。これを繰り返して最後に D1 と 180° 離れた D180 を矢線 M1-M2 を結ぶ方向に一致させ、径 T180 を測定する。

【0047】

実施例 1 や実施例 2 に記載したようにプラズマ溶射にて保護層を形成した後、

図9に示すごとく、固体電解質体10における交点E1～E180について、上記と同様の操作を行って径U1～U180を測定する。

以上の測定から得たデータは制御装置に送出する。

【0048】

制御装置において $\{ (U1 - T1) + (U2 - T2) + \dots + (U90 - T90) + \dots + (U180 - T180) \} / 180$ を算出し、これより平均の保護層厚みが判明する。

これに基づいて、プラズマ溶射装置の制御装置及び供給装置を制御し（実施例1及び2参照）、所定の厚みを備えた保護層を形成する。これにより、保護層の厚みばらつきを小さくしてガスセンサ素子を製造することができる。

なお、図8、図9は、図7に示す外周円Cにおける切断面の模式図であり、固体電解質体10などの凹凸面の状態を分かりやすく誇張して記載した。また、ガスセンサ素子における固体電解質体は内部電極（図1参照）などを備えているがこちらについても記載を省略した。

【0049】

実施例4

実施例1のように1箇所の径測定位置で径を測定して保護層の厚みを得る方法で100本のガスセンサ素子を製造した。

この製造方法から得たガスセンサ素子は、保護層の厚みばらつきにおける 6σ （シックスシグマ、母集団のバラツキの大きさ）が $12\mu\text{m}$ となった。

また、実施例3のように、固体電解質体を回転させつつ180箇所の径測定位置で径を測定して保護層の平均の厚みを得る方法で100本のガスセンサ素子を製造した。この製造方法から得たガスセンサ素子は、保護層の厚みばらつきにおける 6σ が $1.5\mu\text{m}$ となった。

【0050】

また、比較例として単位時間あたりの溶射量が所定の範囲内に収まるようにプラズマ溶射の出力をコントロールして100本のガスセンサ素子を製造した。

この製造方法から得たガスセンサ素子は、保護層の厚みばらつきにおける 6σ が $37\mu\text{m}$ となった。

このように本発明を利用することで、ガスセンサ素子の保護層を厚みばらつきを小さく製造できることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 における、ガスセンサ素子の一部切り欠き断面説明図。

【図 2】

実施例 1 における、溶射装置と溶射による保護層形成についての説明図。

【図 3】

実施例 1 における、径測定位置と保護層未形成の固体電解質体の説明図。

【図 4】

実施例 1 における、径測定位置と保護層形成後の固体電解質体の説明図。

【図 5】

実施例 1 における、保護層形成についての説明図。

【図 6】

実施例 2 における、保護層形成装置の説明図。

【図 7】

実施例 3 における、外周円上に並ぶ径測定位置についての説明図。

【図 8】

実施例 3 における、径測定位置と保護層未形成の固体電解質体の断面説明図。

【図 9】

実施例 3 における、径測定位置と保護層形成後の固体電解質体の断面説明図。

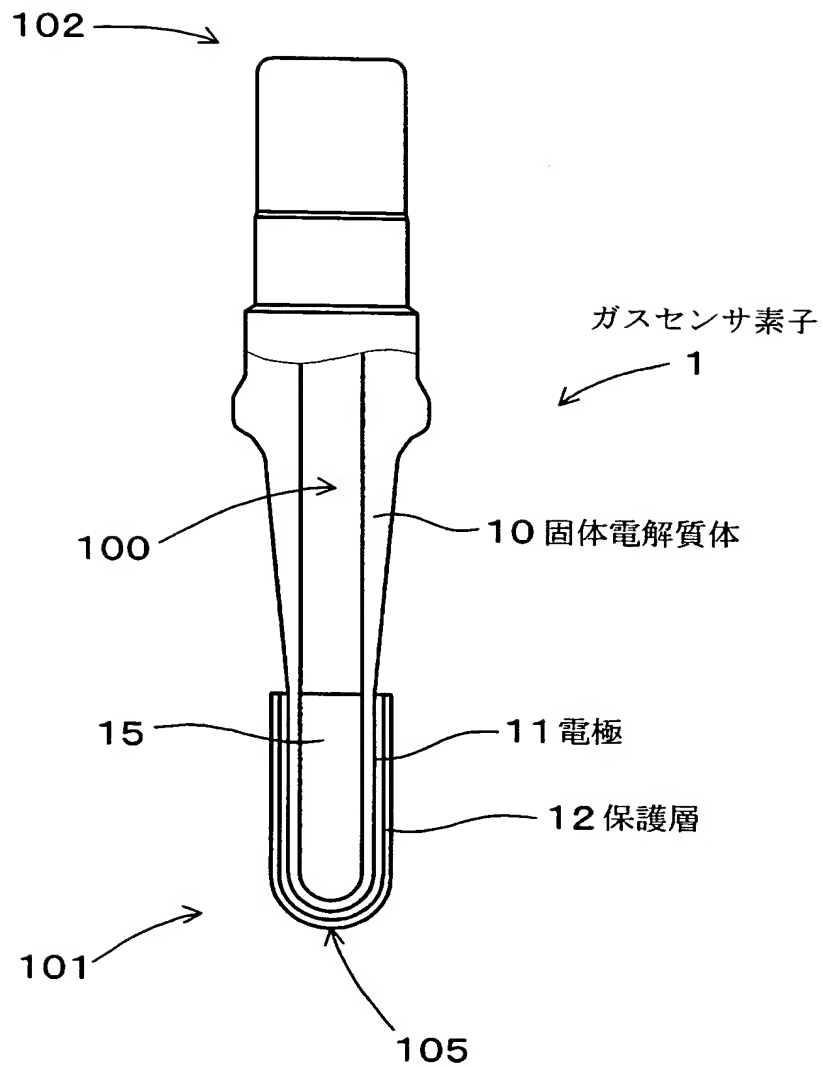
【符号の説明】

- 1 . . . ガスセンサ素子,
- 1 0 . . . 固体電解質体,
- 1 1 . . . 電極,
- 1 2 . . . 保護層,
- 2 . . . プラズマ溶射装置,
- 2 3 0 . . . 保護層用形成材料,

【書類名】 図面

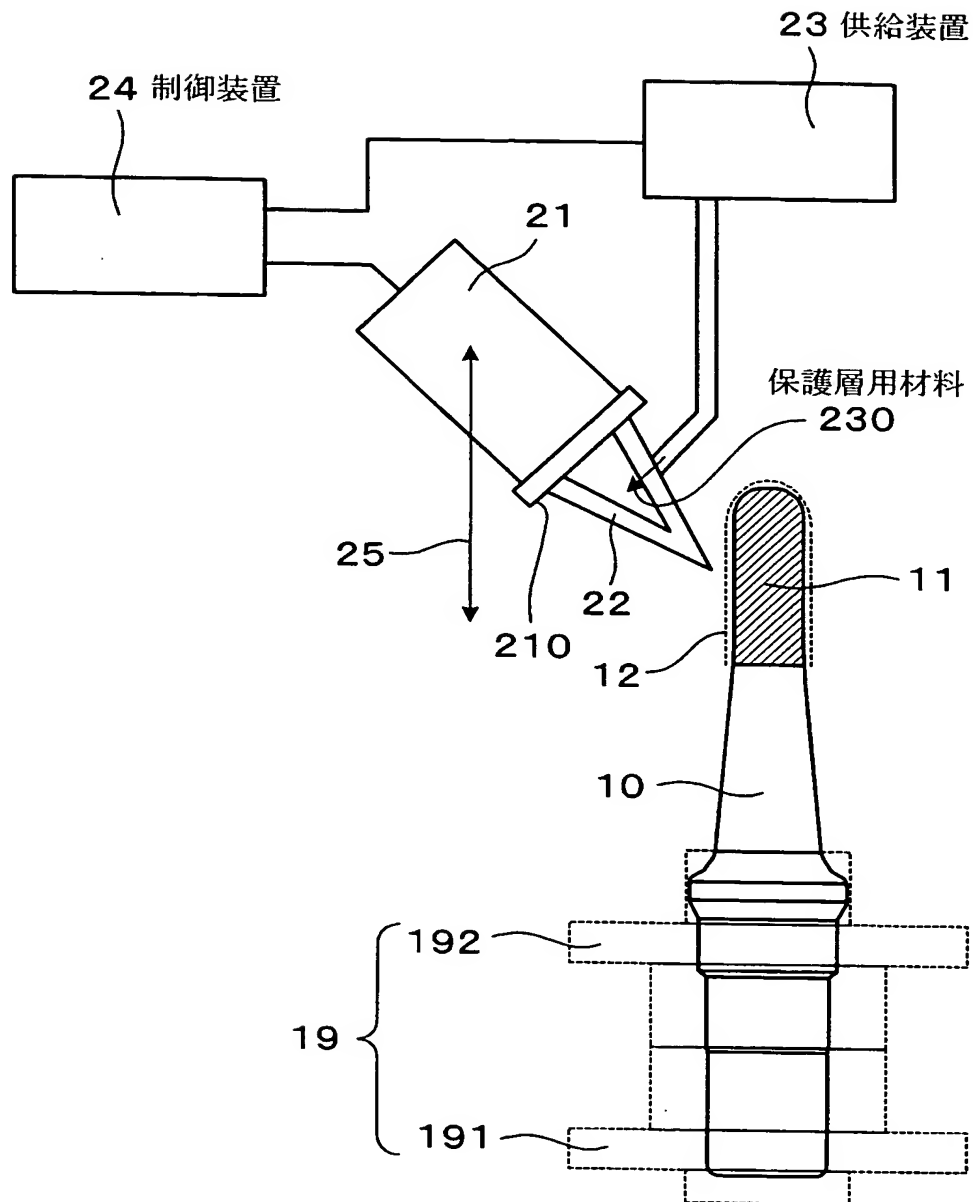
【図 1】

(図 1)



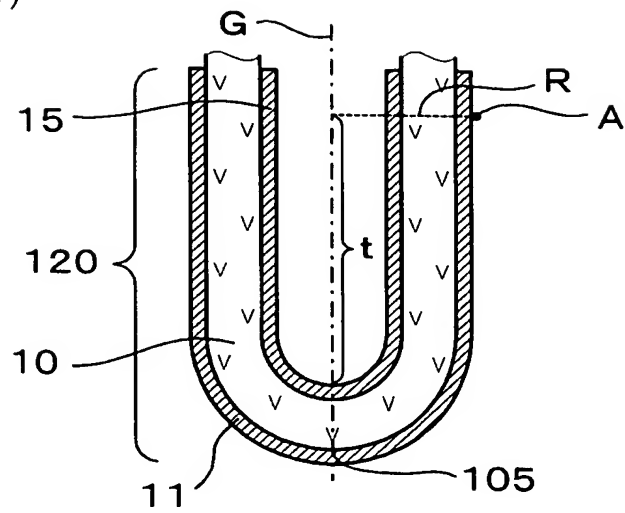
【図 2】

(図 2)



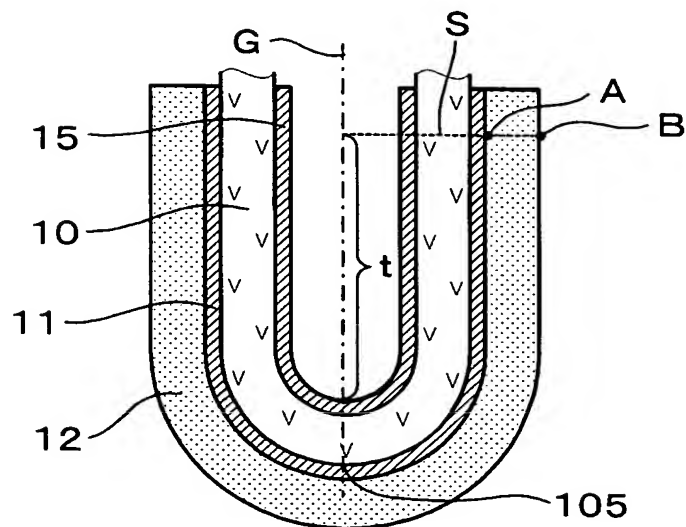
【図 3】

(図 3)



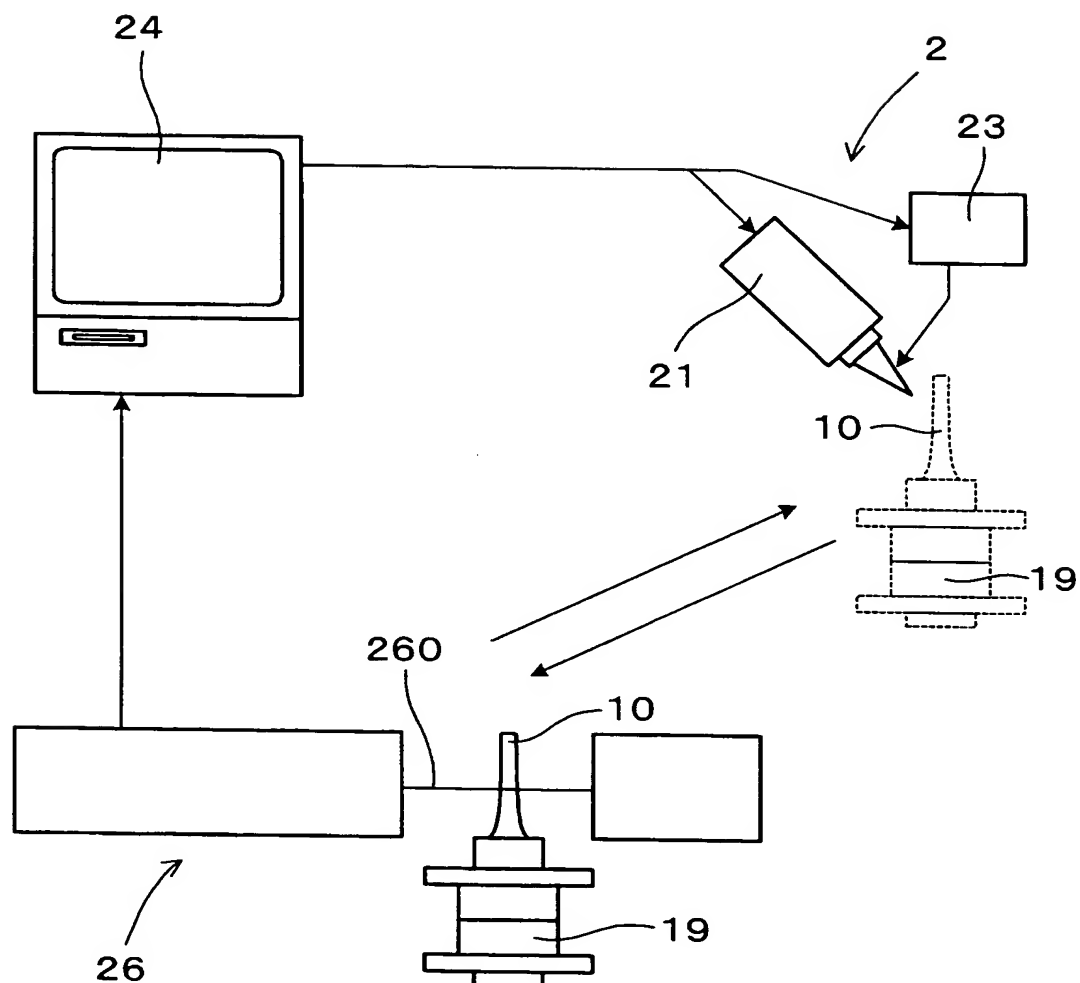
【図 4】

(図 4)



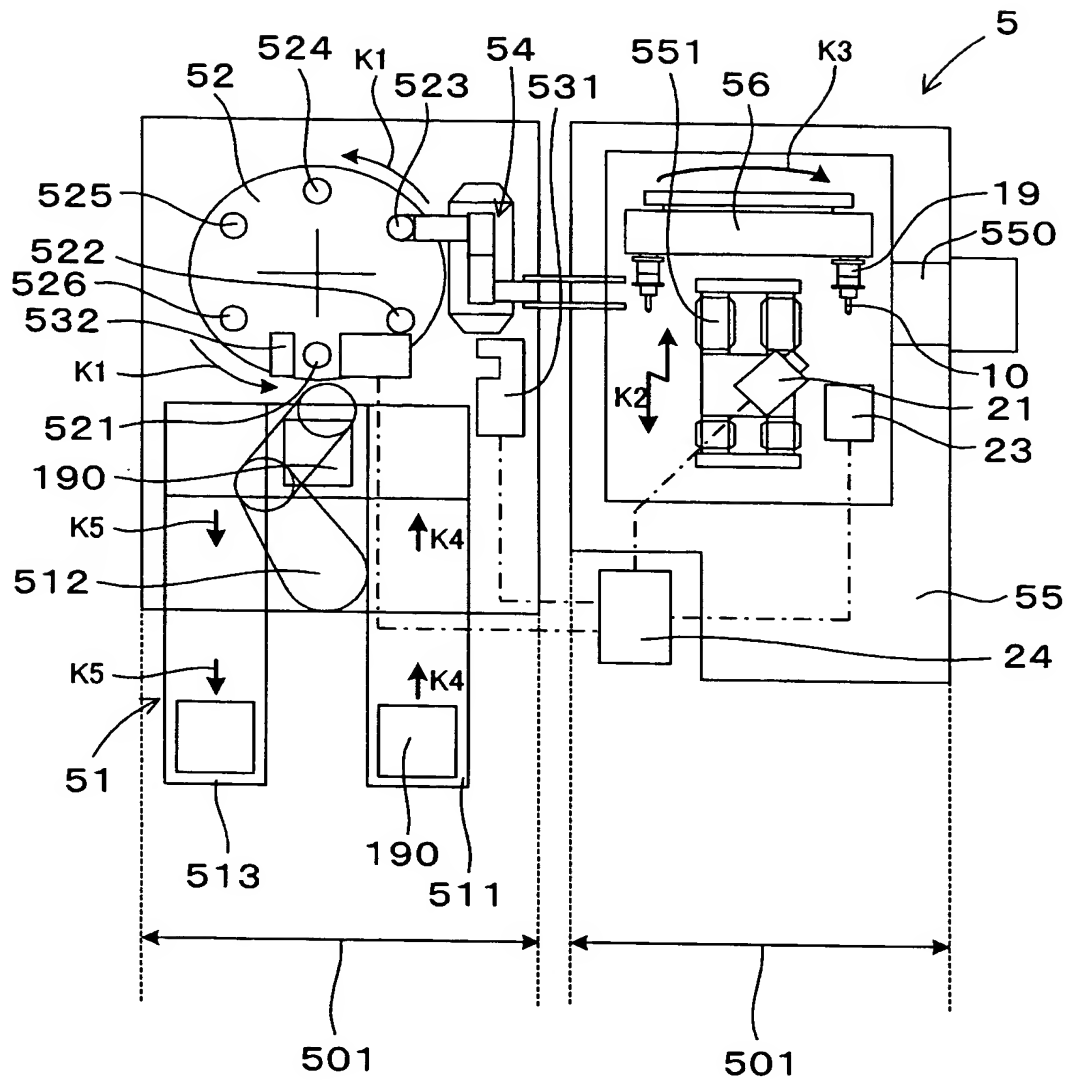
【図 5】

(図 5)



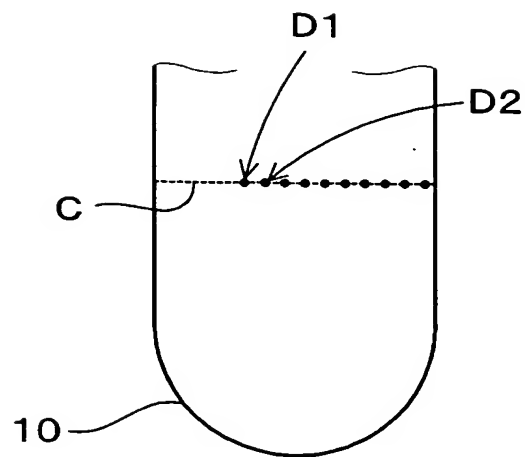
【図 6】

(図 6)



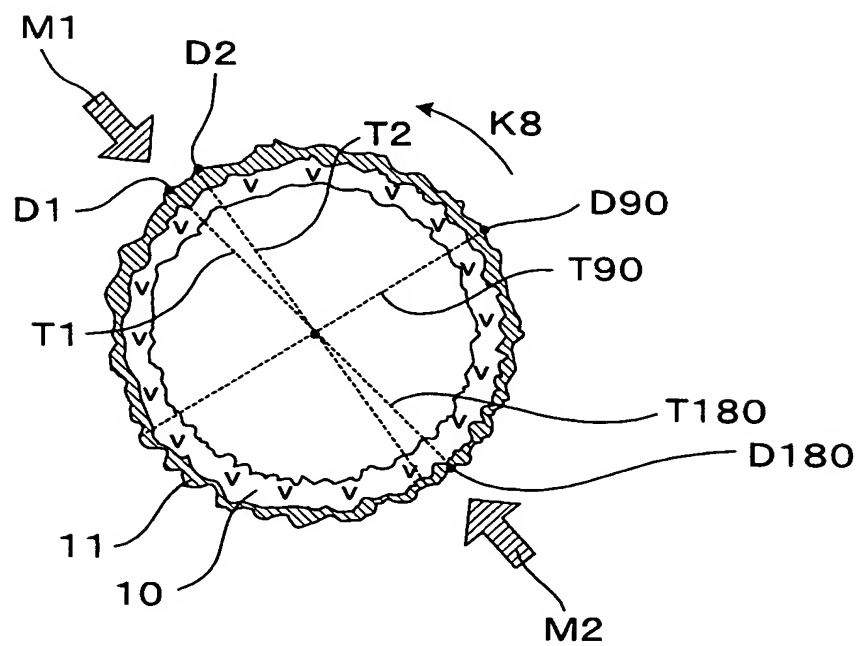
【図 7】

(図 7)



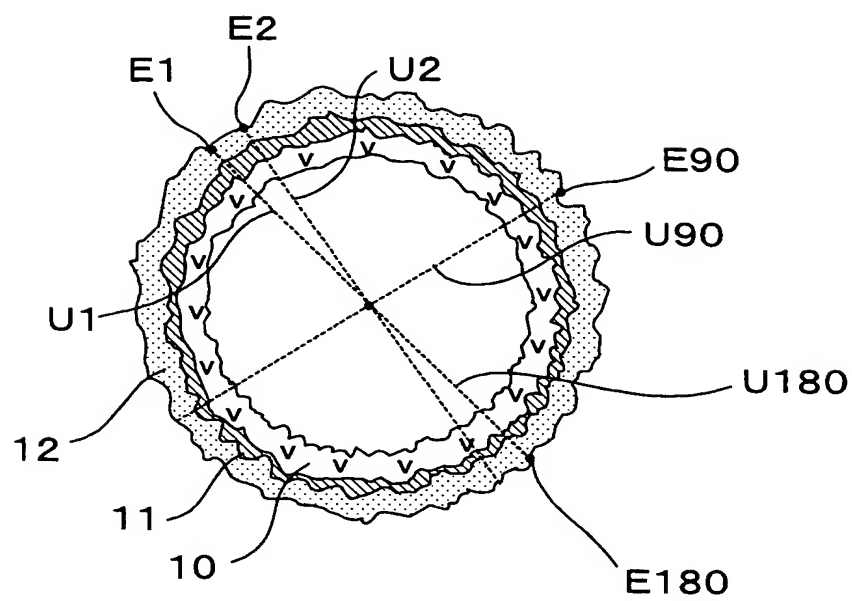
【図 8】

(図 8)



【図 9】

(図 9)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 応答性ばらつきの少ないガスセンサ素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 固体電解質体 1 0 における保護層形成面の径測定位置 A において固体電解質体 1 0 の径 R を測定し、保護層形成面に対しプラズマ溶射装置を用いて溶融した保護層用材料を吹き付けて保護層 1 2 を形成し、径測定位置 A における法線と保護層表面との交点 B において保護層 1 2 を含めた固体電解質体 1 0 の径 S を測定し、S と R との差を保護層 1 2 の厚みとみなして、該厚みに基づいてプラズマ溶射装置における保護層用材料の吹き付け量を制御することにより所望の厚みを備えた保護層 1 2 を形成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 0 2 2 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

名称変更

住 所
氏 名

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
株式会社デンソー